

BIAXIALLY ORIENTED THERMOPLASTIC RESIN FILM AND FILM ROLL

Patent Number: JP 3-207727
Publication date: 1991-09-11
Inventor(s): ABE, Koichi, et al
Applicant(s): TORAY IND INC.
Application Number: JP 1990 0003995 1990 01 11

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject film having surface protrusions originated from particles, exhibiting excellent scratch resistance and giving a magnetic recording medium having high picture quality by forming a composition composed of a thermoplastic resin and particles in the form of a film and biaxially drawing the film.

CONSTITUTION: A thermoplastic resin (preferably a polyester composed of ethylene terephthalate, etc.) is compounded with preferably 2-30wt.% of particles (preferably crosslinked polystyrene particles, etc.), the resin composition is extruded in the form of a film under melting and the film is biaxially drawn to obtain the objective film having surface protrusions on at least one surface and resistant to creasing even after leaving over a long period in the form of a roll. The a real ratio of the protrusion is 6-90%, the flat part is preferably free from undulation, the undulation index is $\leq 50\text{nm}$ and the number of protrusions having a height corresponding to $\leq 1/3$ of the average height is $\leq 15\%$ of the total number of protrusions.

⑫ 公開特許公報(A) 平3-207727

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)9月11日

C 08 J 5/18

8517-4F

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全11頁)

⑭ 発明の名称 二軸配向熱可塑性樹脂フィルムおよびフィルムロール

⑯ 特 願 平2-3995

⑰ 出 願 平2(1990)1月11日

⑱ 発 明 者 阿 部 晃 一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 岡 崎 巖 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 発 明 者 中 島 彰 二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

二軸配向熱可塑性樹脂フィルムおよびフィルムロール

2. 特許請求の範囲

(1) 熱可塑性樹脂と粒子からなる組成物を主たる成分とするフィルムであって、その少なくとも片面に形成された表面突起について、突起部分の面積比率が6～90%の範囲であることを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

(2) 該突起を有するフィルム表面について、突起以外の平坦面にうねりが無いことを特徴とする請求項(1)記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

(3) 該突起を有するフィルム表面について、表面のうねり指数が50nm以下であることを特徴とする請求項(1)または(2)記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

(4) 該突起を有するフィルム表面について、その突起平均高さの1/3以下の高さの突起が全突起数の15%以下であることを特徴とする請求項

(1)～(3)のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

(5) 該突起を有するフィルム表面について、突起高さ分布の相対標準偏差が0.6以下であることを特徴とする請求項(1)～(4)のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

(6) 該突起を有するフィルム表面について、突起部分の粒子の上の熱可塑性樹脂の皮の厚さが5～500nmの範囲であることを特徴とする請求項(1)～(5)のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

(7) 請求項(1)～(6)のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを巻いてなるフィルムロール。

(8) フィルムの少なくとも片面に形成された表面突起について、フィルム幅方向の該突起部分の面積比率の斑が50%以下であることを特徴とする請求項(7)に記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムロール。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は二軸配向熱可塑性樹脂フィルムおよびこれを巻いてなるフィルムロールに関するものである。

〔従来の技術〕

二軸配向熱可塑性樹脂フィルムとしては、ポリエステルに不活性無機粒子を含有せしめたフィルムが知られている（たとえば、特開昭59-171623号公報）。

また、熱可塑性樹脂フィルムロールとしては、フィルムの中心線平均粗さ（Ra）と巻き硬さの関係を特定範囲とした熱可塑性樹脂フィルムロールが知られている（例えば、特開昭57-193322号公報）。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、上記従来の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、フィルムの加工工程、たとえば包装用途における印刷工程、磁気媒体用途における磁性層塗布・カレンダー工程などの工程速度の増大にともない、接触するロールなどでフィルムの表面に

傷がつくという欠点が最近、問題となってきている。また、最近の磁気記録媒体はますます高画質が要求されており、S/N（シグナル／ノイズの比でありこの値が高いほど画質が良好となる）を高くするため基材フィルムの表面はますます平滑化されている。しかし、フィルム表面が平滑になると走行時の摩擦係数が大きくなるため上記高速走行時にますます傷が入りやすくなるという問題点があった。

また、フィルムは流通、保管時にはプラスチックあるいは紙などからなるコアに巻かれたフィルムロールの状態となされるのが通常であるが、かかるフィルムロールのおかれた雰囲気および時間によっては巻かれたフィルムにしわ等が入って後加工に使用できないといった事態に陥ることもあった。

この従来の熱可塑性樹脂フィルムロールは、経時的に発生するしわが完全には解消できず、このしわのためフィルムの平滑性が劣り、例えば磁気記録媒体用ベースフィルムに用いた時のS/Nや

コンデンサー用に用いた時の電気特性が悪化するという問題点があった。

本発明はかかる課題を解決し、高速走行した時も傷がつかず（以下耐スクラッチ性良好という）、かつ、磁気記録媒体とした時のS/Nが高くでき、フィルムロールの状態で長時間放置されてもフィルムにしわ等が入りにくいフィルム、およびフィルムロールを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記目的を達成するために、熱可塑性樹脂と粒子からなる組成物を主たる成分とするフィルムであって、その少なくとも片面に形成された表面突起について、突起部分の面積比率が6～90%の範囲であることを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルム、および、それを用いてなるフィルムロールとするものである。

本発明における熱可塑性樹脂は特に限定されないが、熱可塑性樹脂が結晶性ポリマである場合に本発明の突起構造が得られやすく、また耐スクラッチ性も一層良好になるので望ましい。ここでい

う結晶性とはいわゆる非晶質ではないことを示すものであり、定量的には示差走査熱量計（DSC）による昇温速度10℃/分の熱分析によって融点を検出され、好ましくは結晶化パラメータ ΔT_c が150℃以下のものである。さらに、示差走査熱量計で測定された融解熱（融解エンタルピー変化）が7.5 cal/g以上の結晶性を示す場合に耐スクラッチ性がより一層良好となるのできわめて望ましい。具体例としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィドなどを用いることができるが、ポリエステル、特に、エチレンテレフタレート、エチレン α 、 β -ビス（2-クロロフェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボキシレート、エチレン2,6-ナフタレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位を主要構成成分とするポリエステルの場合に本発明の突起構造にした時の効果が一層顕著になるので望ましい。

本発明の熱可塑性樹脂中の粒子の種類は特に限定されないが、上記の好ましい粒子特性を満足す

るにはアルミナ珪酸塩、1次粒子が凝集した状態のシリカ、内部析出粒子などは好ましくなく、粒子の真球度が1.6以下、好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.3以下である場合にS/N、耐スクラッチ性がより一層良好となるので特に望ましい。また粒子の粒径分布の相対標準偏差が0.6以下、好ましくは0.5以下のものを用いることが本発明の突起構造を得るのに有効である。上記の特性を満足する粒子としてはコロイダルシリカに起因する実質的に球形のシリカ粒子、架橋高分子による粒子（たとえば架橋ポリスチレン）などがあるが、特に10重量%減量時温度（窒素中で熱重量分析装置島津TG-30Mを用いて測定。昇温速度20℃/分）が380℃以上になるまで架橋度を高くした架橋高分子粒子の場合に耐スクラッチ性、S/Nがより一層良好となるので特に望ましい。なお、コロイダルシリカに起因する球形シリカの場合にはアルコキッド法で製造された、ナトリウム含有量が少ない、実質的に球形のシリカの場合に耐スクラッチ性がより一層良好となる

得ない。すなわちフィルムの特徴面（本発明で規定する特有の表面突起を有する面）近傍のポリマ分子が二軸配向になっていることが望ましい。二軸配向の程度は特に限定されないが、分子配向の程度を表すフィルムのヤング率が長手方向、幅方向ともに、350kg/mm²、好ましくは400kg/mm²以上の場合に耐スクラッチ性が一層良好となるので特に望ましい。また極表面の分子配向は全反射ラマン法、赤外スペクトルなどで確認できる。

本発明フィルムは、その少なくとも片面に形成された表面突起について、突起部分の面積比率が6~90%、好ましくは15~85%、さらに好ましくは20~80%の範囲であることが必要である。ここでいう突起部分とは微分干渉顕微鏡による表面写真等で認識できるが、より定量的には2検出方式の走査型電子顕微鏡で突起と認識できる高さ約15nm以上の突起をいう。突起部分の面積比率が上記の範囲より小さい場合はS/Nが不良となり、逆に大きい場合は耐スクラッチ性が

ので特に望ましい。しかしながら、その他の粒子、例えば炭酸カルシウム、二酸化チタン、アルミナ等の粒子でも後述する積層厚さと平均粒径の適切なコントロールにより十分使いこなせるものである。

粒子の平均粒径は特に限定されず好ましい範囲も種類によって異なるが、平均粒径が0.01~1μmの場合にS/N、耐スクラッチ性がより一層良好となるので特に望ましい。

本発明フィルムは上記組成物を主要成分とするが、本発明の目的を阻害しない範囲内で、他種ポリマをブレンドまたは共重合してもよいし、また酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、核生成剤などの無機または有機添加剤が通常添加される程度添加されていてもよい。

本発明フィルムは上記組成物を二軸配向せしめたフィルムである。未延伸フィルムでは耐スクラッチ性が不良となるので好ましくないし、また表面部分のみが一軸配向になっているような塗布延伸法によるフィルムでは耐スクラッチ性を満足し

不良となるので好ましくない。

また、本発明フィルムは上記の突起部分以外の平坦部分にうねりがない場合に耐スクラッチ性、S/Nが一層良好となるので特に望ましい。かかるうねりは通常フィルム内部に含有される粒子の突き上げによって生じることが多いが、フィルム内部の粒子の突き上げによるうねりは微分干渉顕微鏡による表面写真等でも認識できるが（図面参照）、より定量的には、その部分に注目した触針式表面粗さ計、非接触表面粗さ計、あるいは2検出方式の走査型電子顕微鏡等での高さの振幅が10nm以下である場合が特に望ましい。また、この局所的な測定が難しい場合はフィルム表面の表面粗さ曲線を周波数解析して波長が50μm以上のうねりを取り出してそのうねりの大きさから突起部分以外の平坦部分の領域のうねりを判定することができ、そのうねりの振幅であるうねり指数が50nm以下、好ましくは40nm以下である場合が望ましいと判断できる。さらに別の見方としては、2検出方式の走査型電子顕微鏡を用いて、

表面突起の平均高さの $1/3$ 以下の高さの突起の全突起数に占める割合が 15% 以下であるということも平坦部分にうねりがないことを表わすものである。

本発明フィルムは上述の特徴を有する表面の突起高さ分布の相対標準偏差が 0.6 以下、好ましくは 0.55 以下、さらに好ましく 0.5 以下の場合に S/N 、耐スクラッチ性がより一層良好となるので望ましい。

本発明フィルムは上述の特徴を有する表面の突起部分の粒子の上の熱可塑性樹脂の皮(表皮)の厚さが $5\sim 500\text{ nm}$ 、好ましくは $10\sim 400\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $10\sim 150\text{ nm}$ の範囲の場合に耐スクラッチ性、 S/N が一層良好となるので望ましい。

本発明フィルムの通常の流通形態はプラスチックや紙のコアにフィルムが巻かれたロールであるが、フィルム幅方向について、突起部分の面積比率の斑が 50% 以下、好ましくは 40% 以下、さらに好ましくは 35% 以下であるフィルムが巻か

るので特に望ましい。

本発明フィルムは上述の特徴を有する表面の突起の平均高さが $25\sim 500\text{ nm}$ の範囲である場合に S/N 、耐スクラッチ性がより一層良好となるので望ましい。

次に本発明フィルムの製造方法について説明する。

まず、所定の熱可塑性樹脂に粒子を含有せしめる方法としては、重合前、重合中、重合後のいずれに添加してもよいが、ポリエステルの場合はジオール成分にスラリーの形で混合、分散せしめて添加する方法が本発明の表面形態パラメータを満足させるのに有効である。また、粒子の含有量を調節する方法としては、高濃度のマスターポリマを製膜時に稀釈する方法を用い、かつこのマスターポリマの熔融粘度を稀釈する熱可塑性樹脂の熔融粘度より低く、好ましくは $100\sim 600$ ポイズ低くしておくことが本発明の表面形態パラメータを満足させるのに有効である。

かくして $2\sim 30$ 重量%の粒子を含有する熱可

れているフィルムロールである場合に、フィルムロールが使用されるまでの流通、保管時間が長くなってもシワ等が発生しないので望ましい。

コアの種類は特に限定されないが、プラスチックの場合に特に巻姿が良好となるので望ましい。またコアの内径は 1 インチ、好ましくは 3 インチ以上の場合に特に巻姿が良好となるので望ましい。また、コアの肉厚は 3 mm 以上、特に 5 mm 以上の場合に巻姿が良好となるので望ましい。

本発明フィルムは、上記特徴を有するフィルム表面に形成された表面突起の平均径が $25\sim 1500\text{ nm}$ 、好ましくは $30\sim 1000\text{ nm}$ 、さらには $40\sim 600\text{ nm}$ の範囲の場合に耐スクラッチ性、 S/N が一層良好となるので望ましい。

本発明フィルムは上述の特徴を有する表面の 2 次イオンマックススペクトルによって測定される表層粒子濃度比は特に限定されないが、上述した特定の表面突起を有するフィルム表面の表層粒子濃度比が $1/10$ 以下、特に $1/50$ 以下である場合に摩擦係数、耐スクラッチ性がより一層良好とな

る。塑性樹脂(これを熱可塑性樹脂Aとする)のペレットを必要に応じて乾燥したのち、公知の溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、キャストイングロール上で冷却固化せしめて未延伸フィルムを作る。この場合、公知の積層シート用製膜装置(たとえば、 2 または 3 台の押出し機、 2 または 3 層の合流ブロックやマニホールドなど)を用いて、粒子含有量が上記熱可塑性樹脂組成物Aの $1/4$ 以下の熱可塑性樹脂B組成物(BとAは同種または異種)に積層してなる $2\sim 3$ 層構造の未延伸フィルムとしておくことが本発明の表面形態パラメータを得るのに有効である。また積層装置において、特に口金より上流に設置した合流ブロックが望ましく、また、熱可塑性樹脂が合流する部分の断面形状を横/縦比が 2 以上である長方形にしておくことが突起部分面積比率の幅方向の斑を望ましい範囲とするのにきわめて有効である。

また、上述の熱可塑性樹脂Aよりなる層(A層、表面層)に用いる熱可塑性樹脂の熔融粘度をそれ

と接触する他層の熱可塑性樹脂の熔融粘度よりも150ポイズ、好ましくは300ポイズ程度低くしておくことが本発明の表面形態パラメータを満足させるのに有効である。

また、該A層の熱可塑性樹脂のポリマ流路に、スタティックミキサー、ギャポンプを設置する方法は延伸破れなく、本発明の表面形態パラメータを満足させるのにきわめて有効である。また該A層の熱可塑性樹脂Aの結晶化パラメータ ΔT_{cg} をそれと接触する他層の熱可塑性樹脂の ΔT_{cg} よりも小さく、好ましくは10℃以上小さくしておくことは本発明の表面形態パラメータを満足させるのにきわめて有効である。

次にこの未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向せしめる。延伸方法としては、逐次二軸延伸法または同時二軸延伸法、チューブラー延伸法を用いることができる。ただし、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行なう逐次二軸延伸法を用い、長手方向の延伸を熱可塑性樹脂のガラス転移点から10℃低い温度から10℃高い温度の範囲で行

なうことが本発明の表面形態パラメータを満足させるのにきわめて有効である。幅方向の延伸方法としてはガラス転移点より10℃低い温度からガラス転移点より30℃高い温度までの範囲で延伸する方法が本発明の表面形態パラメータを満足させるのに有効である。延伸倍率は長手、幅方向ともに2.5～7倍が好適であり、また、総面積倍率(縦総倍率×横総倍率)を8倍以上、好ましくは10倍以上としておくことが本発明の表面形態パラメータを満足させるのに有効である。また機械強度が要求される用途に用いる場合は二軸延伸フィルムをさらに少なくとも1方向に再延伸しても良い。次にこの延伸フィルムを熱処理するが、公知の方法を用いることができる。ただし最終的なフィルムの状態でのA層の積層厚さ t (nm)とその層に含有する粒子の平均粒径 d (nm)との関係を、 $0.1 \leq t/d \leq 3$ 、好ましくは $0.3 \leq t/d \leq 1.5$ 、さらに好ましくは、 $0.4 \leq t/d \leq 0.9$ となるよう吐出量、延伸倍率を調整することが本発明の表面形態パラメータを満

足させるのにきわめて有効である。また該A層の厚さは0.03～0.5 μ mとすることは本発明の表面形態パラメータを満足させるのにきわめて有効である。

なお、1層構造のフィルムでも粒子マスタポリマの熔融粘度の調整、ポリマ流路へのギャポンプ、スタティックミキサーの導入、延伸条件の厳密な調整あるいは溶液製膜などの手法で本発明の表面形態パラメータを満足させることも不可能ではないが、安定性、再現性などの問題があり、工業的には好ましくない。

かくして得られた二軸延伸フィルムは、一旦中間スプールとして巻き取った後、センターウィンドとサーフェスウィンド併用方式のスリッター等にセットし所定幅にスリットした後、プラスチック、紙等のコアにフィルムを通常長さ1000m以上巻き上げて、本発明のフィルムロールができあがる。

[物性の測定方法ならびに効果の評価方法]

本発明の特性値の測定方法並びに効果の評価方

法は次の通りである。

(1) 粒子の含有量

熱可塑性樹脂ベレットを溶解し粒子は溶解させない溶媒を選択し、粒子を熱可塑性樹脂から遠心分離し、粒子の全体重量に対する比率(重量%)をもって粒子含有量とする。

(2) 結晶化パラメータ ΔT_{cg} 、融解熱

示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した。DSCの測定条件は次の通りである。すなわち、試料10mgをDSC装置にセットし、300℃の温度で5分間熔融した後、液体窒素中に急冷する。この急冷試料を10℃/分で昇温し、ガラス転移点 T_g を検知する。さらに昇温を続け、ガラス状態からの結晶化発熱ピーク温度をもって冷結晶化温度 T_{cc} とした。さらに昇温を続け、融解ピークから融解熱を求めた。ここで T_{cc} と T_g の差($T_{cc} - T_g$)を結晶化パラメータ ΔT_{cg} と定義する。

(3) フィルムの断面観察

・装置：電界放射型走査電子顕微鏡

(日立製S-800型)

- ・加速電圧: 10 kV
- ・切断: 凍結ミクロトームによる切断面にカーボン蒸着して測定試料作成(切断方向はフィルムの横方向)

(4) 突起部分の表皮厚さ

上記(3)で突起部分のみ注目した観察を行ない突起100個の平均値をもって表皮厚さとした。なお、同様の値は表面からのラザフォード後方散乱法によっても得ることができる。

(5) 粒径

フィルム表面から熱可塑性樹脂をプラズマ低温灰化処理法で除去し表面近傍の粒子を露出させる。処理条件は熱可塑性樹脂は灰化されるが粒子はダメージを受けない条件を選択する。これを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、粒子の画像をイメージアナライザーで処理する。観察箇所を変えて粒子数5,000個以上で次の数値処理を行ない、それによって求めた数平均径Dを平均粒径とする。

$$D = \sum D_i / N$$

併用も有効である。

(9) 突起部分面積比率、突起平均高さ、高さ分布

2検出器方式の走査型電子顕微鏡[ESM-3200、エリオニクス(株)製]と断面測定装置[PMS-1、エリオニクス(株)製]を用いてフィルム表面を電子線を走査させた時の突起の高さ測定値を画像処理装置[IBAS2000、カールツァイス(株)製]に送り、画像処理装置上にフィルム表面突起画像を再構築する。次に、この表面突起画像で突起部分を2値化して得られた個々の突起の面積の和を測定単位面積で割り返して突起部分の面積比率を求める。また、この2値化された個々の突起部分の中で最も高い値をその突起の高さとし、これを個々の突起について求める。これらの測定を場所をかえて500回繰返し、突起部分面積比率、平均高さとした。また個々の突起の高さデータをもとに、高さ分布の標準偏差を求めた。相対標準偏差はこの標準偏差を平均高さで割った値である。また走査型電子顕微鏡の倍

ここで、 D_i は粒子の円相当径、 N は粒子数である。

(6) 真球度

上記(5)の測定において個々の粒子の(長径の平均値)/(短径の平均値)の比である。すなわち、下式で求められる。

$$\text{長径} = \sum D_{1i} / N$$

$$\text{短径} = \sum D_{2i} / N$$

D_{1i} 、 D_{2i} はそれぞれ個々の粒子の長径(最大径)、短径(最短径)、 N は粒子数である。

(7) 粒径の相対標準偏差

上記(5)の方法で測定された個々の粒径 D_i 、平均径 D 、粒子数 N から計算される標準偏差 σ ($= \{ \sum (D_i - D)^2 / N \}^{1/2}$)を平均径 D で割った値(σ / D)で表わした。

(8) 粒子の含有量

熱可塑性樹脂は溶解し粒子は溶解させない溶媒を選択し、粒子を熱可塑性樹脂から遠心分離し、粒子の全体重量に対する比率(重量%)をもって粒子含有量とする。場合によっては赤外分光法の

率は、1000~8000倍の間の値を選択する。なお、場合によっては、高精度光干渉式3次元表面解析装置(WYKO社製TOPO-3D、対物レンズ:40~200倍、高解像度カメラ使用が有効)を用いて得られる高さ情報を上記SEMの値に読み替えて用いてもよい。

(10) 突起部分面積比率の幅方向斑

ロールの幅方向にフィルムの突起部分面積比率の測定を行ない、その最大値と最小値の差 a を平均値 b で割った値、 a/b 、に100を乗じた値(%)を積層厚さ斑とした。ただし、フィルムロール両端部の10mmずつは除いた全幅を50等分して各等分の中央部を測定した。

(11) 表面粗さ

表面粗さ計を用いて測定した。条件は下記のとおりであり、20回の測定の平均値をもって値とした(小坂研究所ET-10)。

- ・触針先端半径: 0.5 μ m
- ・触針荷重: 5 m g
- ・測定長: 1 m m

・カットオフ値：0.08mm

(12) うねり指数

カットオフ値をなくした上記測定から表面粗さ曲線を取り込み、周波数解析によって波長50μm以上のうねり成分を取り出してその最大振幅をもってうねりの大きさとした。測定は20回行ないその平均値をもって値とした(小坂研究所ET-10)。

(13) 積層厚さ

2次イオン質量分析装置(SIMS)を用いて、表層から深さ6000nmの範囲のフィルム中の粒子の内もっとも高濃度の粒子に起因する元素と熱可塑性樹脂の炭素元素の濃度比(M^+/C^+)を粒子濃度とし、表面から深さ6000nmまで厚さ方向の分析を行なう。表層では表面という界面のために粒子濃度は低く表面から遠ざかるにつれて粒子濃度は高くなる。本発明フィルムの場合には通常いったん極大値となった粒子濃度がまた減少し始める。この濃度分布曲線をもとに表層粒子濃度がの極大値の1/2となる深さ(この深さは

態やコントラストの差から界面を認識し積層厚さを求めることもできる。

(14) ヤング率

JIS-Z-1702に規定された方法にしたがって、インストロンタイプの引っ張り試験機を用いて、25℃、65%RHにて測定した。

(15) 溶融粘度

高化式フローテスターを用いて290℃、ずり速度200sec⁻¹で測定した。

(16) 表層粒子濃度比

2次イオンマスマスペクトル(SIMS)を用いて、フィルム中の粒子に起因する元素の内もっとも高濃度の元素と熱可塑性樹脂の炭素元素の濃度比を粒子濃度とし、厚さ方向の分析を行なう。SIMSによって測定される最表層粒子濃度(深さ0の点)における粒子濃度Aとさらに深さ方向の分析を続けて得られる最高濃度Bの比、A/Bを表層濃度比と定義した。測定装置、条件は下記のとおりである。測定装置、条件は下記のとおりである。

極大値となる深さよりも深い)を求め、これを積層厚さとした。条件は次の通り。

(1) 測定装置

2次イオン質量分析装置(SIMS)

西独、ATOMIKA社製 A-DIDA3000

(2) 測定条件

1次イオン種 : O_2^+

1次イオン加速電圧 : 12KV

1次イオン電流 : 200nA

ラスター領域 : 400μm□

分析領域 : ゲート30%

測定真空度 : 5.0×10^{-9} Torr

E-GUN : 0.5KV-3.0A

なお、表層から深さ3000nmの範囲にもっとも多く含有する粒子が有機高分子粒子の場合等、SIMS測定が難しい場合は、表面からエッチングしながらXPS(X線光電子分光法)、IR(赤外分光法)などで上記同様のデプスプロファイルを測定し積層厚さを求めても良いし、また、電子顕微鏡等による断面観察で粒子濃度の変化状

① 測定装置

2次イオン質量分析装置(SIMS)

西独、ATOMIKA社製 A-DIDA3000

② 測定条件

1次イオン種 : O_2^+

1次イオン加速電圧 : 12KV

1次イオン電流 : 200nA

ラスター領域 : 400μm□

分析領域 : ゲート30%

測定真空度 : 6.0×10^{-9} Torr

E-GUN : 0.5KV-3.0A

(17) 表面の分子配向(屈折率)

ナトリウムD線(589nm)を光源として、アッペ屈折率計を用いて測定した。マウント液にはヨウ化メチレンを用い、25℃、65%RHにて測定した。ポリマの二軸配向性は長手方向、幅方向、厚さ方向の屈折率を N_1 、 N_2 、 N_3 とした時、 $(N_1 - N_2)$ の絶対値が0.07以下、かつ、 $N_3 / [(N_1 + N_2) / 2]$ が0.95以下であることをひとつの基準とできる。また、

レーザー型屈折率計を用いて屈折率を測定しても良い。さらに、この方法では測定が難しい場合は全反射レーザーラマン法を用いることもできる。レーザー全反射ラマンの測定は、Jobin-Yvon社製 Ramanor U-1000ラマンシステムにより、全反射ラマンスペクトルを測定し、例えばPETの場合では、 1615 cm^{-1} (ベンゼン環の骨格振動) と 1730 cm^{-1} (カルボニル基の伸縮振動) のバンド強度比の偏光測定比 (YY/XX比など。ここでYY: レーザーの偏光方向をYにしてYに対して平行なラマン光検出、XX: レーザーの偏光方向をXにしてXに対して平行なラマン光検出) が分子配向と対応することを利用できる。ポリマの二軸配向性はラマン測定から得られたパラメータを長手方向、幅方向の屈折率に換算して、その絶対値、差などから判定できる。この場合の測定条件は次のとおりである。

①光源

アルゴンイオンレーザー (5145Å)

②試料のセッティング

抗磁力 2000 Oe

・ポリウレタン樹脂	15部
・塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体	5部
・ニトロセルロース樹脂	5部
・酸化アルミ粉末	3部
平均粒径	: $0.3\text{ }\mu\text{m}$
・カーボンブラック	1部
・レシチン	2部
・メチルエチルケトン	100部
・メチルイソブチルケトン	100部
・トルエン	100部
・ステアリン酸	2部

上記組成物をボールミルで48時間混合分散した後、硬化剤6部を添加して得られた混練物をフィルターでろ過して磁性塗布液を準備し、上記フィルム上に塗布、磁場配向させ、 110°C で乾燥し、さらに小型テストカレンダー装置 (スチールロール/ナイロンロール、5段) で、 70°C 、線圧: 200 kg/cm でカレンダー処理した後ロール状に巻とり、 50°C で48時間キュアリング

フィルム表面を全反射プリズムに圧着させ、レーザーのプリズムへの入射角 (フィルム厚さ方向との角度) は 60° とした。

③検出器

PM: RCA31034/Photon Counting System
(Hamamatsu C1230) (supply 1600V)

④測定条件

SLIT	$1000\text{ }\mu\text{m}$
LASER	100mW
GATE TIME	1.0sec
SCAN SPEED	$12\text{ cm}^{-1}/\text{min}$
SAMPLING INTERVAL	0.2 cm^{-1}
REPEAT TIME	6

(18) 磁気記録媒体とした時のS/N

フィルムに磁性塗料をグラビヤロールを用いて乾燥厚さが $3\text{ }\mu\text{m}$ となるよう塗布した。磁性塗料は次のようにして調製した。

・Fe (鉄)	100部
平均粒子サイズ	長さ : $0.3\text{ }\mu\text{m}$
針状比:	10/1

した後幅8mmにスリットして磁気記録テープを得た。

この磁気記録テープをVTRカセットに組み込み、家庭用VTRを用いてシバソク製のテレビ試験波形発生器 (TG7/U706) により100%クロマ信号を記録し、その再生信号からシバソク製カラービデオノイズ測定器 (925D/1) でクロマS/Nを測定した。

このクロマS/Nを市販されているHi8テープ (ハイバンド用8mmVTRテープ、SONY製Hi8MP120) と比較して、S/Nが1dB以上高い場合はS/N良好、1dB未満の場合はS/N不良と判定した。

(19) 耐スクラッチ性

20°C 相対湿度60%の雰囲気中で、外形6mmφのガイドピンに1/2インチ幅のテープ状フィルムを角度 $\theta = \pi/2$ (rad)、テンション $T = 200\text{ g}$ 、 1000 m/分 の速さで30回走行させた後のフィルム表面をアルミ蒸して、傷の本数、幅の大きさ、白粉の発生状態を微分干渉

顕微鏡で観察した。全く傷が見られずかつ白粉の発生がほとんどないものを耐スクラッチ性：4、傷が3本未満でかつ白粉の発生がほとんどないものを耐スクラッチ性：3、傷が3～10本で幅の大きいものもあり、かつ白粉の発生が見られるものを耐スクラッチ性：2、傷が10本以上で幅の大きいものもあり、かつ白粉の発生が激しく見られるものを耐スクラッチ性：1と判定した。耐スクラッチ性が4または3であれば実用上問題なく使用できる。

(20) 巻姿

フィルムロールを温度40℃、湿度80%RHの雰囲気中で6ヶ月間放置した後、ロールを観察し、しわ(長手、幅方向)の発生状態をチェックした。

しわの発生が全くないものを巻姿：優、ロールの表層200m部分のみにしわが発生しているものを巻姿：良、200mを超えて内層までしわが発生しているものを不良と判定した。巻姿：優が望ましいが良でも実用的には使用可能である。

[実施例]

幅方向に4.2倍延伸した後、定長下で、200℃にて5秒間熱処理し、総厚さ15μmの二軸配向積層フィルムを得た。これらのフィルムの本発明のパラメータは第1表に示したとおりであり、本発明のパラメータが範囲内の場合は耐スクラッチ性、S/Nは第1表に示したとおり良好であったが、そうでない場合は耐スクラッチ性、S/Nを満足するフィルムは得られなかった。なお、第1図は実施例1のフィルム、第2図は比較例3のフィルムの表面状態を示したものであるが、実施例1のフィルムは突起以外の平坦部分にうねりがなく、真に平坦であるのに対して、比較例3のフィルムでは突起以外の部分にうねりがあることが分かる。

実施例7～9、比較例4～6

上記実施例1～6と同様にして、積層装置の熱可塑性樹脂の合流部分の断面形状を横縦比の異なる長方形、丸型等種々変更して幅方向の突起部分面積比率の異なる厚さ15μmのフィルムを作り、これらのフィルムの中間スプールをセンタ

本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例1～6、比較例1～3

平均粒径の異なるコロイダルシリカに起因するシリカ粒子、ジビニルベンゼン/スチレン共重合架橋粒子を含有するポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート調整した(熱可塑性樹脂A)。この熱可塑性樹脂Aと種々の熱可塑性樹脂(B)をそれぞれ押出機1、押出機2に供給、290℃で熔融し、これらのポリマを合流積層し、静電印加キャスト法を用いて表面温度45℃のキャストリング・ドラムに巻きつけて冷却固化し、合流装置を変更することにより2層(A/B)または3層(A/B/A)構造の未延伸フィルムを作った。また、それぞれの押出機の吐出量を調節し熱可塑性樹脂A層の厚さを調節した。この未延伸フィルムを90℃(B層がポリエチレンテレフタレートの場合)、140℃(B層がポリエチレン-2,6-ナフタレート)で長手方向に4.0倍延伸した。この一軸延伸フィルムをステンタを用いて長手方向延伸と同じ温度で

一windとサーフェスwind併用方式のスリッターにセットし1100mm幅にスリットした後、長さ1500mm、内径6インチのベークライト製のコアに、フィルム長さ10000mで巻いたフィルムロールを作成した。

これらのフィルムロールを40℃、80%RHの雰囲気中で6ヶ月放置した後の巻姿を調べた。本発明範囲内のもは巻姿：優または良であったが、本発明範囲外のもは不良であった(第2表)。

[発明の効果]

本発明はフィルムの少なくとも片面の表面形態パラメータを特殊な状態にしたため、高速走行等の苛酷な条件で走行しても傷がつかず、また、フィルムロールの状態で放置してもフィルムにしわが入ることがなく、そのためにそれを用いた磁気記録媒体の磁性層の表面が特異な形態となりS/Nが高い、すなわち、高画質な磁気記録媒体を作り得るものである。また本方法によるフィルムは粒子を含有する塗料をフィルム表面に塗布したりあるいは塗布してから延伸して作られるフィルム

に比べて、表皮厚さが厚くなる特徴を有し、その結果、S/Nが高く、かつ耐スクラッチ性に優れるのみならず工業的な生産性にも優れるものである。

本発明フィルムの用途は特に限定されないが、磁気記録媒体であるビデオテープ、フロッピーディスク、ビデオフロッピー、オーディオテープ、メモリーテープ等の磁気記録媒体、特に高密度記録の8mmビデオ、8mmハイバンドビデオ、SVHSビデオ、デジタルビデオ用、HDTV用等の高密度磁気記録媒体あるいは繰り返し使用が多いソフト用ビデオテープ等に有用である。

また、フィルムの傷はフィルムのほとんど全ての用途、例えば、包装用、グラフィック用、コンデンサ用などの電気材料用などで工程上、性能上のトラブルの原因となるのでそれらの用途にももちろん有用である。

また、突起部分の面積比率の幅方向むらを特定範囲にしたので幅方向の空気の抜け方が均一化できた結果、放置したときのシワの発生がないフィ

ルムロールが得られたものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1によって得られたフィルムの表面の結晶構造を示す表面顕微鏡写真、第2図は比較例3によって得られた従来のフィルムの表面の結晶構造を示す表面顕微鏡写真である。いずれ倍率は1000倍である。

第1表

	熱可塑性樹脂A中の粒子		熱可塑性樹脂	A層の厚さ/ 平均粒径の比	突起部分 面積比率 (%)	突起部分以外 のうねり	平均高さの1/3 以下の突起個数比	磁気記録媒体 のS/N (dB)	熱可塑性樹脂A層面 の耐スクラッチ性 (点)
	平均粒径 (μm)	種 類							
実施例1	0.3	コロイダルシリカ	A:I B:I	0.6	40	なし	1.5	+3.0	4
実施例2	0.3	コロイダルシリカ	A:I B:I	0.5	70	なし	1	+2.5	4
実施例3	0.2	架橋ポリスチレン	A:II B:I	0.4	40	なし	0.7	+3.0	4
実施例4	0.45	コロイダルシリカ	A:II B:II	0.5	25	なし	2	+2.0	4
実施例5	0.3	二酸化チタン (ルチル型)	A:I B:I	0.5	30	なし	7	+1.2	3
実施例6	0.3	コロイダルシリカ	A:I B:I	0.9	45	なし	5	+1.5	3
比較例1	0.3	コロイダルシリカ	A:I B:I	0.9	5	なし	3	-0.5	1
比較例2	0.3	コロイダルシリカ	A:I B:I	2.5	3	あり	11	-3.5	1
比較例3	0.3	コロイダルシリカ	A:I (単層)	23	5	あり	30	-5.0	1

注：層構成 実施例1、3～5：A/B

実施例2、6、比較例1、2：A/B/A

比較例3：単層フィルム

熱可塑性樹脂I：ポリエチレンテレフタレート

熱可塑性樹脂II：ポリエチレン-2,6-ナフタレート

第2表

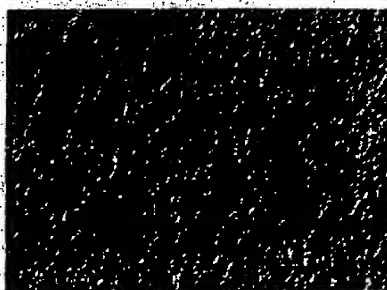
	熱可塑性樹脂 A 中の粒子		熱可塑性樹脂	A 層の厚さ／ 平均粒径の比	突起部分面積 比率の平均値 (%)	突起部分面積 比率の斑 (%)	巻姿
	平均粒径 (μm)	種 類					
実施例 7	0.3	コロイダルシリカ	A : I B : I	0.6	40	25	優
実施例 8	0.3	コロイダルシリカ	A : I B : I	0.5	70	20	優
実施例 9	0.2	架橋ポリスチレン	A : II B : I	0.4	40	45	良
比較例 4	0.3	コロイダルシリカ	A : I B : I	0.6	40	60	不良
比較例 5	0.3	コロイダルシリカ	A : I B : I	0.6	50	80	不良
比較例 6	0.3	コロイダルシリカ	A : I B : I	2.5	5	45	不良

注：①層構成 実施例 7 : A / B

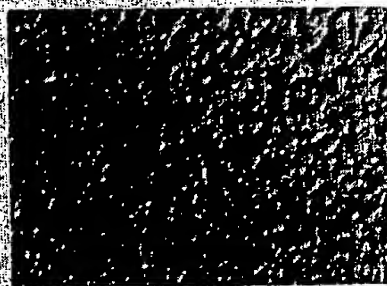
実施例 8 ~ 9、比較例 4 ~ 6 : A / B / A

②熱可塑性樹脂 I : ポリエチレンテレフタレート

熱可塑性樹脂 II : ポリエチレン-2, 6-ナフタレート



第 1 図



第 2 図